

Express Mail Label No.

Dated: _____

Docket No.: 09852/0200879-US0
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of: Atsushi Itsuki

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: METHOD OF FORMING SI-CONTAINING
THIN FILM

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign countries on the dates indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2003-034560	February 13, 2003
Japan	2004-005285	January 13, 2004

In support of this claim, a certified copy of each said original foreign application is filed herewith.

Dated: February 11, 2004

Respectfully submitted,

fr By MARIE GILFILLAN 44085
Joseph R. Robinson
Registration No.: 33,448
DARBY & DARBY P.C.
P.O. Box 5257
New York, New York 10150-5257
(212) 527-7700
(212) 753-6237 (Fax)
Attorneys/Agents For Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 3 日
Date of Application:

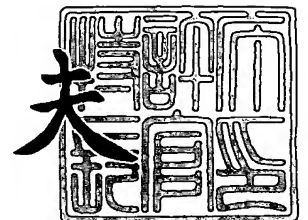
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 4 5 6 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 4 5 6 0]

出 願 人 三 菱 マ テ リ ア ル 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 0 0 5 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02MB070K

【提出日】 平成15年 2月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 16/42

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

【氏名】 齋 篤

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372

【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

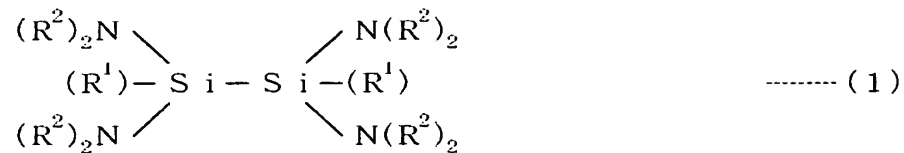
【書類名】 明細書

【発明の名称】 Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて作製された Si 含有薄膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の式 (1) に示される Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて成膜することを特徴とする Si 含有薄膜の形成方法。

【化 1】



但し、 R^1 は水素又はメチル基を示し、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基を示す。

【請求項 2】 成膜方法が化学気相成長法又は液相成長法である請求項 1 記載の Si 含有薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機金属化学気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition、以下、MOCVD 法という。) や液相成長法により成膜される Si_3N_4 薄膜、 $Si-O-Hf$ 薄膜等の Si 含有薄膜の原料として好適な Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて作製された Si 含有薄膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高誘電体ゲート絶縁膜としてシリコン酸化膜が使用されているが、近年 LSI の高集積化に伴って、シリコン酸化膜の薄膜化が進んでいる。膜厚が 100 nm 以下の薄さとなった薄膜にはトンネル電流が流れて絶縁効果が低下してしまうため、シリコン酸化膜でのこれ以上の薄膜化は限界となっている。

そのためシリコン酸化膜に代わるゲート絶縁膜が要望されており、候補として

シリコン含有薄膜、具体的には Si_3N_4 薄膜や Hf-O-Si 薄膜等が注目されている。これら薄膜の製造方法としては、スパッタリング、イオンプレーティング、塗布熱分解、ゾルゲル等のMODが挙げられるが、組成制御性、段差被覆性に優れること、半導体製造プロセスとの整合性等からMOCVD法が最適な薄膜製造プロセスとして検討されている。

【0003】

Si_3N_4 薄膜や Hf-O-Si 薄膜等のシリコン含有薄膜を成膜するための材料には、ヘキサクロロジシラン（以下、 Si_2Cl_6 という。）が一般的に使用されている。例えば Si_3N_4 膜を形成する場合には、 Si_2Cl_6 と NH_3 とを加熱、反応させることにより得られる。この反応生成物である Si_3N_4 は、その全てが基板上に付着するわけではなく、その一部は成膜装置の排気管等に付着する。そのため付着物が付着した状態で膜の形成処理を行うと、やがて付着物が剥離してパーティクルが発生する。このパーティクルはシリコン基板等に付着すると、製品の歩留まりを低下させてしまうおそれがある。このため、成膜装置内をフッ酸系溶液等により洗浄して付着物を除去するメンテナンス作業が定期的に行われている。

【0004】

この Si_2Cl_6 と NH_3 とを加熱、反応させると、 Si_3N_4 だけでなく、 Si-Cl-N-H から構成された化合物が反応中間体として生成される。反応中間体は排気管を通過する排ガスや付着物に含まれる。この反応中間体は容易に加水分解し、塩酸と反応熱を放出して加水分解物を生成する。従って、メンテナンス作業において、この反応中間体が付着した状態で排気管を取外すと、反応中間体が大気中の水分と加水分解を起こし、塩酸ガスが発生してしまう問題があった。

【0005】

このような上記問題を解決する方策として、反応室に被処理体を収容し、反応室に接続された排気管から反応室内のガスを排気させるとともに、反応室に Si_2Cl_6 及び NH_3 を供給して被処理体に Si_3N_4 膜を形成する方法であって、排気管を NH_4Cl が気化可能な温度に加熱するとともに、排気管に NH_3 を供給する、ことを特徴とする方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。上

記文献 1 では排気管に NH_3 を供給することで、反応時に生成した反応中間体を NH_3 と反応させ、塩酸ガスが発生し難い $\text{Si}-\text{N}-\text{H}$ から構成された化合物にすることで有毒ガスの発生を抑制している。

【0006】

【特許文献 1】

特開 2002-334869 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特許文献 1 に示される Si_2Cl_6 のような含塩素 $\text{Si}-\text{Si}$ 化合物を用いて熱 CVD 法により成膜する場合、先ず $\text{Si}-\text{Si}$ 結合が切断されて $\text{Si}-\text{Cl}$ 結合を有するラジカル種が形成されるが、この $\text{Si}-\text{Cl}$ 結合は 700°C のような高温での成膜条件においても結合が切断しにくく、形成する膜中に Cl が入り込んでいた。この膜中に入り込んだ Cl は、成膜温度により発生する応力を増大させて膜にクラックを生じさせ、歩留まりを低下させる原因となっていた。

また 700°C 以下の低温条件において成膜することで、成膜温度により生じる応力を抑制し、クラックの発生を低減させても、低温条件での成膜のため、膜中に入り込む Cl 量が増加し、膜中に入り込んだ Cl 量が増加することで膜強度も弱まり、フラットな膜を形成し難い問題があった。

更に、この Si_2Cl_6 は空気中において発火性があり、その取扱いには危険性が伴うため、代替化合物が求められていた。

【0008】

本発明の目的は、気化安定性に優れ、高い成膜速度を有する $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて作製された Si 含有薄膜の形成方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、従来の有機 Si 含有化合物よりも低温での気相成長が可能で、かつ得られた膜強度が大きい、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて作製された Si 含有薄膜の形成方法を提供することにある。

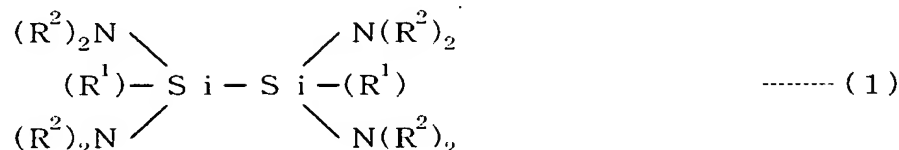
【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、次の式 (1) に示される Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて成膜することを特徴とする Si 含有薄膜の形成方法である。

【0010】

【化 2】



【0011】

但し、 R^1 は水素又はメチル基を示し、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基を示す。

【0012】

請求項 1 に係る発明では、上記式 (1) に示される Cl を含まない有機 Si 含有化合物を用いて Si 含有薄膜を形成するため、膜中に Cl が入り込むことがない。従って、得られた膜は高い強度が得られる。また従来の含塩素 Si-Si 化合物を用いて Si 含有薄膜を形成する際に発生していた Cl を起因とする膜中のクラックを抑制することができる。

またこの有機 Si 含有化合物は、低温での成膜条件においても、膜を形成する核となる Si-N-H 系の活性水素系ラジカル活性種を形成し易いため、従来の有機 Si 含有化合物よりも低温での気相成長が可能である。更に気化安定性にも優れ、高い成膜速度で Si 含有薄膜を形成することができる。

【0013】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、成膜方法が化学気相成長法又は液相成長法である Si 含有薄膜の形成方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】

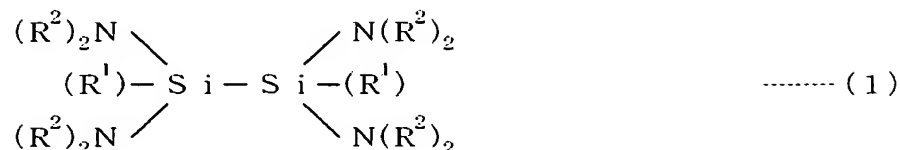
次に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の Si 含有薄膜の形成方法は、次の式 (1) に示される Si-Si 結合

を有する有機 Si 含有化合物を用いて成膜することを特徴とする。

【0015】

【化3】



【0016】

但し、 R^1 は水素又はメチル基を示し、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基を示す。

【0017】

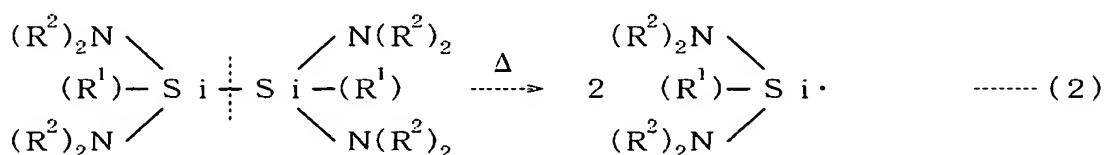
上記式(1)に示される Cl を含まない有機 Si 含有化合物を用いて Si 含有薄膜を形成するため、膜中に Cl が入り込むことがない。従って、得られた膜は高い強度が得られる。また従来の含塩素 Si-Si 化合物を用いて Si 含有薄膜を形成する際に発生していた Cl を起因とする膜中のクラックを抑制することができる。

【0018】

またこの有機 Si 含有化合物は、低温での成膜条件においても、次の式(2)に示すように、熱 Δ をうけることにより点線で示す位置から結合が切断され、膜を形成する核となる Si-N-H 系の活性水素系ラジカル活性種を容易に形成するため、従来の有機 Si 含有化合物よりも低温での気相成長が可能である。更に気化安定性にも優れ、高い成膜速度で Si 含有薄膜を形成することができる。

【0019】

【化4】



【0020】

上記式(1)の R^1 は水素又はメチル基、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基に規定される。これらの基に限定したのは、炭素数

が多くなると熱的安定性を欠き、末端から結合開裂等が起こりやすいためである。

【0021】

本発明の有機 Si 含有化合物、例えば上記一般式 (1) の R¹ をメチル基、R² をエチル基とした化合物である 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジエチルアミノ)ジメチルジシランを製造する方法としては、リチウムを分散させたテトラヒドロフラン (以下、THF という。) 中にジ (ジエチルアミノ) メチルクロロシラン (Et₂N)₂SiMeCl を混合し、この混合液を 110 ~ 130 °C、1.0 mmHg の条件で攪拌しながら約 96 時間ほど反応させることにより、常温で液体の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジエチルアミノ)ジメチルジシランを約 76 % の収率で得ることができる。

【0022】

このようにして得られた有機 Si 含有化合物は、化学気相成長法又は液相成長法を用いて基体上、例えばシリコン基板上に Si 含有薄膜を形成する。上記式 (1) に示される有機 Si 含有化合物は常温で液体であるため、熱 CVD 法が好適である。

【0023】

次に、有機 Si 含有化合物を用いた Si 含有薄膜の形成方法を MOCVD 法を用いて Si₃N₄ 薄膜を形成する方法を例にとって説明する。

図 1 に示すように、MOCVD 装置は、成膜室 10 と蒸気発生装置 11 を備える。成膜室 10 の内部にはヒータ 12 が設けられ、ヒータ 12 上には基板 13 が保持される。この成膜室 10 の内部は圧力センサー 14、コールドトラップ 15 及びニードルバルブ 16 を備える配管 17 により真空引きされる。成膜室 10 にはニードルバルブ 36、ガス流量調節装置 34 を介して NH₃ ガス導入管 37 が接続される。ここで成膜される薄膜が SiO₂ 薄膜のような酸素を含有する薄膜である場合、ガス導入管 37 からは O₂ ガスが導入される。蒸気発生装置 11 には、上述した式 (1) に示され、常温で液体の本発明の有機 Si 含有化合物を原料として貯留する原料容器 18 が備えられる。原料容器 18 にはガス流量調節装置 19 を介して加圧用不活性ガス導入管 21 が接続され、また原料容器 18 には

供給管 22 が接続される。供給管 22 にはニードルバルブ 23 及び流量調節装置 24 が設けられ、供給管 22 は気化室 26 に接続される。気化室 26 にはニードルバルブ 31、ガス流量調節装置 28 を介してキャリアガス導入管 29 が接続される。気化室 26 は更に配管 27 により成膜室 10 に接続される。また気化室 26 には、ガストレイン 32 及びドレイン 33 がそれぞれ接続される。

この装置では、加圧用不活性ガスが導入管 21 から原料容器 18 内に導入され、原料容器 18 に貯蔵されている原料液を供給管 22 により気化室 26 に搬送する。気化室 26 で気化されて蒸気となった有機 Si 含有化合物は、更にキャリアガス導入管 29 から気化室 26 へ導入されたキャリアガスにより配管 27 を経て成膜室 10 内に供給される。成膜室 10 内において、有機 Si 含有化合物の蒸気を熱分解させ、 NH_3 ガス導入管 37 より導入された NH_3 ガスと反応させることにより、生成した Si_3N_4 を加熱された基板 13 上に堆積させて Si_3N_4 薄膜を形成する。加圧用不活性ガス、キャリアガスには、アルゴン、ヘリウム、窒素等が挙げられる。

【0024】

このように本発明の Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて成膜すると、気化安定性に優れ、高い成膜速度を有する。また、従来の有機 Si 含有化合物よりも低温での気相成長が可能であり、得られた Si 含有薄膜は、膜強度が大きく、クラックなどを生じにくい。

【0025】

また、Si-O-Hf 薄膜を形成する方法を例にとって説明する。

図 2 に示すように、図 1 の MOCVD 装置の蒸気発生装置 11 内に、本発明の有機 Si 含有化合物とは異なる、例えば有機ハフニウム化合物を含む溶液原料を貯留する原料容器 38 が備えられ、原料容器 38 にはガス流量調節装置 39 を介して加圧用不活性ガス導入管 41 が接続され、また原料容器 38 には供給管 42 が接続される。供給管 42 にはニードルバルブ 43 及び流量調節装置 44 が設けられ、供給管 42 は気化室 26 に接続される。このように有機 Si 含有化合物を貯留する原料容器 18 に接続された配管と同様の配置で接続され、ガス導入管 37 からは O_2 ガスが導入される。

【0026】

この装置では、原料容器 18, 38 からそれぞれ気化室に搬送されて蒸気となった有機 Si 含有化合物と有機ハフニウム化合物とが成膜室 10 内に供給され、成膜室 10 内において、有機 Si 含有化合物及び有機ハフニウム化合物の蒸気を熱分解させ、O₂ ガス導入管 37 より導入された O₂ と反応させることにより、生成した Si-O-Hf を加熱された基板 13 上に堆積させて Si-O-Hf 薄膜を形成する。

【0027】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例 1>

リチウムを分散させた THF 中に ((CH₃)₂N)₂SiHCl を混合し、この混合液を 110~130℃、1.0 mmHg の条件で 96 時間攪拌して反応させ、常温で液体の物質を得た。得られた液体を元素分析により測定した結果では、Si = 23.93、C = 41.02、H = 11.11 及び N = 23.92 であった。また質量分析の結果では、m/e = 117 及び m/e = 233 であった。更に、¹H-NMR (C₆D₆) では、δ 1.15 (CH₃)、δ 1.22 (CH₃)、δ 2.31 (C-H、d) 及び δ 5.3 (H、q) であった。上記分析結果より得られた液体は上述した式 (1) で示される構造を有し、R¹ が H、R² が CH₃ の 1,1,2,2 テトラキス(ジメチルアミノ)ジシラン [H((CH₃)₂N)₂Si-Si(N(CH₃)₂)₂H] であると同定された。

【0028】

<実施例 2>

((CH₃)₂N)₂SiHCl の代わりに ((C₂H₅)₂N)₂SiHCl を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、R¹ が H、R² が C₂H₅ の 1,1,2,2 テトラキス(ジエチルアミノ)ジシラン [H((C₂H₅)₂N)₂Si-Si(N(C₂H₅)₂)₂H] を得た。

<実施例 3>

((CH₃)₂N)₂SiHCl の代わりに ((C₃H₇)₂N)₂SiHCl を用いた以外

は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が H、 R^2 が C_3H_7 の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルプロピルアミノ)ジシラン $[H((C_3H_7)_2N)_2Si-Si(N(C_3H_7)_2)_2H]$ を得た。

<実施例 4>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((CH(CH_3)_2)_2N)_2SiHCl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が H、 R^2 が $CH(CH_3)_2$ の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジイソプロピルアミノ)ジシラン $[H((CH(CH_3)_2)_2N)_2Si-Si(N(CH(CH_3)_2)_2)_2H]$ を得た。

<実施例 5>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((C(CH_3)_3)_2N)_2SiHCl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が H、 R^2 が $C(CH_3)_3$ の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジターシャリーブチルアミノ)ジシラン $[H((C(CH_3)_3)_2N)_2Si-Si(N(C(CH_3)_3)_2)_2H]$ を得た。

【0029】

<実施例 6>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((CH_3)_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が CH_3 の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジメチルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((CH_3)_2N)_2Si-Si(N(CH_3)_2)_2(CH_3)]$ を得た。

<実施例 7>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((C_2H_5)_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が C_2H_5 の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジエチルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((C_2H_5)_2N)_2Si-Si(N(C_2H_5)_2)_2(CH_3)]$ を得た。

<実施例 8>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((C_3H_7)_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた

以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が C_3H_7 の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルプロピルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((C_3H_7)_2N)_2Si-Si(N(C_3H_7)_2)_2(CH_3)]$ を得た。

<実施例 9>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((CH(CH_3)_2)_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が $CH(CH_3)_2$ の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジイソプロピルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((CH(CH_3)_2)_2N)_2Si-Si(N(CH(CH_3)_2)_2)_2(CH_3)]$ を得た。

<実施例 10>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((C(CH_3)_3)_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が $C(CH_3)_3$ の 1, 1, 2, 2 テトラキス(ジターシャリーブチルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((C(CH_3)_3)_2N)_2Si-Si(N(C(CH_3)_3)_2)_2(CH_3)]$ を得た。

【0030】

<比較例 1>

$Cl_3Si-SiCl_3$ を用意し、この化合物をそのまま有機 Si 含有化合物として用いた。

【0031】

<比較例 2>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $(H_2N)_2SiHCl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が H 、 R^2 が H の 1, 1, 2, 2 テトラキスアミノジシラン $[H(H_2N)_2Si-Si(NH_2)_2H]$ を得た。

<比較例 3>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((C_4H_9)_2N)_2SiHCl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、

R^1 がH、 R^2 が C_4H_9 の1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルブチルアミノ)ジシラン $[H((C_4H_9)_2N)_2Si-Si(N(C_4H_9)_2)_2H]$ を得た。

<比較例 4>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((CH_2CH(CH_3)_2)_2N)_2SiHCl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 がH、 R^2 が $CH_2CH(CH_3)_2$ の1, 1, 2, 2 テトラキス(ジ1-メチルプロピルアミノ)ジシラン $[H((CH_2CH(CH_3)_2)_2N)_2Si-Si(N(CH_2CH(CH_3)_2)_2)_2H]$ を得た。

<比較例 5>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((CH(CH_3)(C_2H_5))_2N)_2SiHCl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 がH、 R^2 が $CH(CH_3)(C_2H_5)$ の1, 1, 2, 2 テトラキス(ジ2-メチルプロピルアミノ)ジシラン $[H((CH(CH_3)(C_2H_5))_2N)_2Si-Si(N(CH(CH_3)(C_2H_5))_2)_2H]$ を得た。

<比較例 6>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((C_5H_{11})_2N)_2SiHCl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 がH、 R^2 が C_5H_{11} の1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルペンチルアミノ)ジシラン $[H((C_5H_{11})_2N)_2Si-Si(N(C_5H_{11})_2)_2H]$ を得た。

【0032】

<比較例 7>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((C_4H_9)_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が C_4H_9 の1, 1, 2, 2 テトラキス(ジノルマルブチルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((C_4H_9)_2N)_2Si-Si(N(C_4H_9)_2)_2(CH_3)]$ を得た。

<比較例 8>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((CH_2CH(CH_3)_2)_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示さ

れる構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が $CH_2CH(CH_3)_2$ の1, 1, 2, 2テトラキス(ジ1-メチルプロピルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((CH_2CH(CH_3)_2)_2N)_2Si-Si(N(CH_2CH(CH_3)_2)_2(CH_3)]$ を得た。

<比較例 9>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((CH(CH_3)(C_2H_5))_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が $CH(CH_3)(C_2H_5)$ の1, 1, 2, 2テトラキス(ジ2-メチルプロピルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((CH(CH_3)(C_2H_5))_2N)_2Si-Si(N(CH(CH_3)(C_2H_5))_2(CH_3)]$ を得た。

<比較例 10>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((C_5H_{11})_2N)_2Si(CH_3)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が CH_3 、 R^2 が C_5H_{11} の1, 1, 2, 2テトラキス(ジノルマルペンチルアミノ)ジメチルジシラン $[(CH_3)((C_5H_{11})_2N)_2Si-Si(N(C_5H_{11})_2(CH_3)]$ を得た。

<比較例 11>

$((CH_3)_2N)_2SiHCl$ の代わりに $((CH_3)_2N)_2Si(C_2H_5)Cl$ を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、上述した式 (1) で示される構造を有し、 R^1 が C_2H_5 、 R^2 が CH_3 の1, 1, 2, 2テトラキス(ジノルマルペンチルアミノ)ジメチルジシラン $[(C_2H_5)((CH_3)_2N)_2Si-Si(N(CH_3)_2(C_2H_5)]$ を得た。

【0033】

<比較評価 1>

実施例 1～10 及び比較例 1～11 でそれぞれ得られた有機 Si 含有化合物を用いて次のような試験を行った。

まず、基板としてシリコン基板を 5 枚ずつ用意し、基板を図 1 に示す MOCVD 装置の成膜室に設置した。次いで、基板温度を $500^\circ C$ 、気化温度を $100^\circ C$ 、圧力を約 $266 Pa$ ($2 torr$) にそれぞれ設定した。反応ガスとして NH_3 ガスを用い、その分圧を $100 ccm$ とした。次に、キャリアガスとして Ar

ガスを用い、有機 Si 含有化合物を 0.05 cc/分の割合でそれぞれ供給し、成膜時間が 1 分、2 分、3 分、4 分及び 5 分となったときにそれぞれ 1 枚ずつ成膜室より取出し、成膜を終えた基板上の Si_3N_4 薄膜を断面 SEM（走査型電子顕微鏡）像から膜厚を測定した。得られた成膜時間あたりの膜厚結果を表 1 にそれぞれ示す。

【0034】

【表 1】

	有機 Si 含有化合物	原子団の構造		成膜時間あたりの膜厚 [nm]				
		R ¹	R ²	1 分	2 分	3 分	4 分	5 分
実施例 1	[(R ¹)((R ²) ₂ N) ₂ Si] ₂	H	CH ₃	0.1	0.23	0.33	0.4	0.54
# 2		H	C ₂ H ₅	0.1	0.25	0.35	0.42	0.53
# 3		H	C ₃ H ₇	0.1	0.23	0.36	0.45	0.52
# 4		H	CH(CH ₃) ₂	0.1	0.24	0.33	0.42	0.50
# 5		H	C(CH ₃) ₃	0.2	0.33	0.41	0.54	0.61
# 6		CH ₃	CH ₃	0.1	0.21	0.34	0.43	0.52
# 7		CH ₃	C ₂ H ₅	0.2	0.35	0.44	0.52	0.60
# 8		CH ₃	C ₃ H ₇	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
# 9		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	0.1	0.19	0.29	0.41	0.51
# 10		CH ₃	C(CH ₃) ₃	0.1	0.2	0.3	0.42	0.49
比較例 1	Si ₂ Cl ₆	—	—	0.01	0.02	0.025	0.03	0.032
# 2	[(R ¹)((R ²) ₂ N) ₂ Si] ₂	H	H	0.01 ~0.015		0.016 ~0.023		0.025
# 3		H	C ₄ H ₉					0.025
# 4		H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	0.010 ~0.013		0.018 ~0.02		0.021
# 5		H	CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)					0.022
# 6		H	C ₅ H ₁₁	0.009 ~0.018		0.018 ~0.02		0.021
# 7		CH ₃	C ₄ H ₉					0.020
# 8		CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	0.007 ~0.009		0.008 ~0.011		0.015
# 9		CH ₃	CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)					0.016
# 10		CH ₃	C ₅ H ₁₁	0.009 ~0.013		0.01 ~0.02		0.024
# 11		C ₂ H ₅	CH ₃					0.025

【0035】

表 1 より明らかなように、比較例 1 ~ 11 の有機 Si 含有化合物を用いて得ら

れた薄膜は、時間が進んでも膜厚が厚くならず、成膜の安定性が悪いことが判る。これに対して実施例 1～10 の有機 Si 含有化合物を用いて得られた薄膜は、成膜時間あたりの膜厚が均等になっており、成膜安定性が高い結果が得られた。

【0036】

<比較評価 2>

実施例 1～10 及び比較例 1～11 でそれぞれ得られた有機 Si 含有化合物を用い、基板温度を 700℃以上、600℃、500℃及び 400℃にそれぞれ変動させた以外は比較評価 1 の条件と同様にしてシリコン基板上に Si_3N_4 薄膜を形成した。薄膜を形成した基板の表面を SEM により撮影し、ある一定面積に占めるクラックの占有割合を求めた。得られた膜表面のクラック占有割合結果を表 2 に示す。

【0037】

【表 2】

	クラックの占有割合[%]					クラックの占有割合[%]			
	>700℃	600℃	500℃	400℃		>700℃	600℃	500℃	400℃
実施例 1	0.01	0.02	0.02	0.02	比較例 1	0.1	0.2	0.5	1.0
＃ 2	0.01	0.015	0.02	0.02	＃ 2	0.1	0.22	0.51	0.93
＃ 3	0.012	0.02	0.021	0.019	＃ 3	0.1	0.25	0.55	0.98
＃ 4	0.01	0.02	0.022	0.02	＃ 4	0.1	0.28	0.6	1.0
＃ 5	0.013	0.015	0.019	0.018	＃ 5	0.15	0.20	0.57	1.0
＃ 6	0.015	0.018	0.02	0.02	＃ 6	0.1	0.19	0.58	1.0
＃ 7	0.012	0.015	0.018	0.019	＃ 7	0.12	0.15	0.6	0.98
＃ 8	0.011	0.015	0.02	0.02	＃ 8	0.13	0.2	0.56	0.85
＃ 9	0.012	0.02	0.018	0.02	＃ 9	0.1	0.2	0.49	0.88
＃ 10	0.01	0.021	0.022	0.02	＃ 10	0.10	0.23	0.6	0.93
					＃ 11	0.11	0.22	0.7	0.99

【0038】

表 2 より明らかなように、比較例 1～11 で得られた薄膜表面のクラック含有割合は、0.1%～1.0%と高い割合を示す結果となった。特に低温での成膜条件において顕著であった。これに対して実施例 1～10 で得られた薄膜表面の

クラック含有割合は0.01%~0.022%程度とクラックが大きく抑制された結果が得られた。

【0039】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のSi含有薄膜の形成方法は、上述した式(1)に示されるSi-Si結合を有する有機Si含有化合物を用いて成膜することを特徴とする。このような構造を有するClを含まない有機Si含有化合物を用いてSi含有薄膜を形成するため、膜中にClが入り込むことがない。従って、得られた膜は高い強度が得られる。また従来の含塩素Si-Si化合物を用いてSi含有薄膜を形成する際に発生していたClを起因とする膜中のクラックを抑制することができる。

またこの有機Si含有化合物は、低温での成膜条件においても、膜を形成する核となるSi-N-H系の活性水素系ラジカル活性種を形成し易いため、従来の有機Si含有化合物よりも低温での気相成長が可能である。更に気化安定性にも優れ、高い成膜速度でSi含有薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

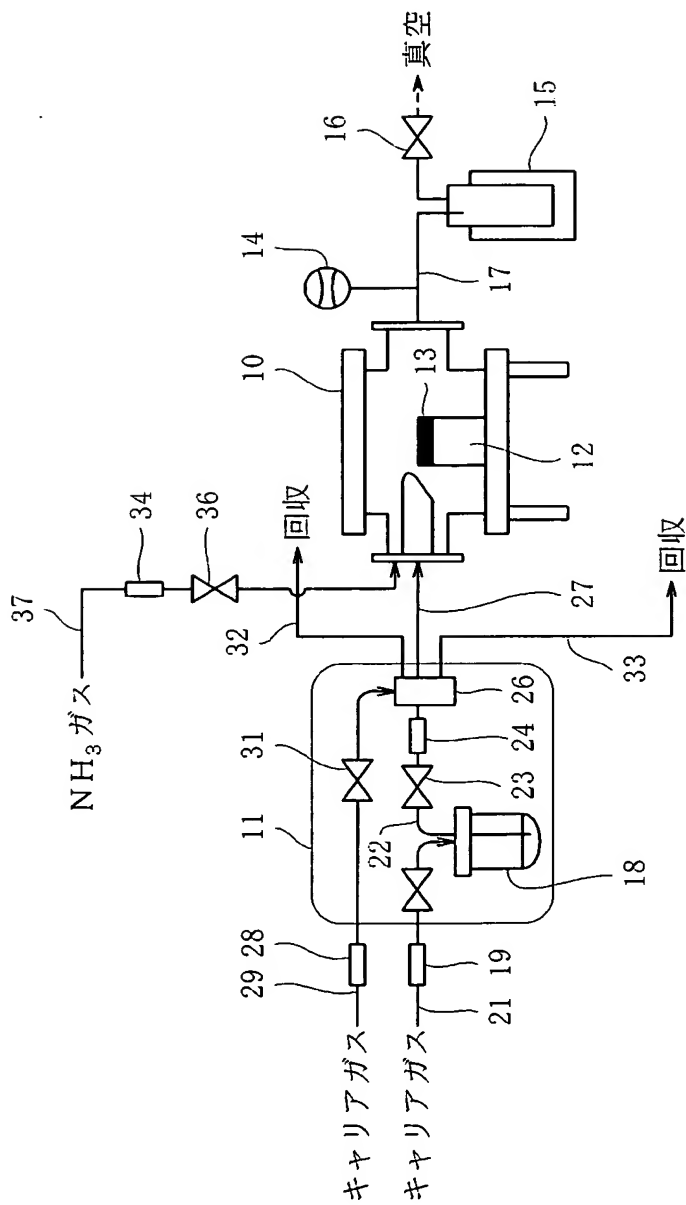
MOCVD装置の概略図。

【図2】

別の構造を有するMOCVD装置の概略図。

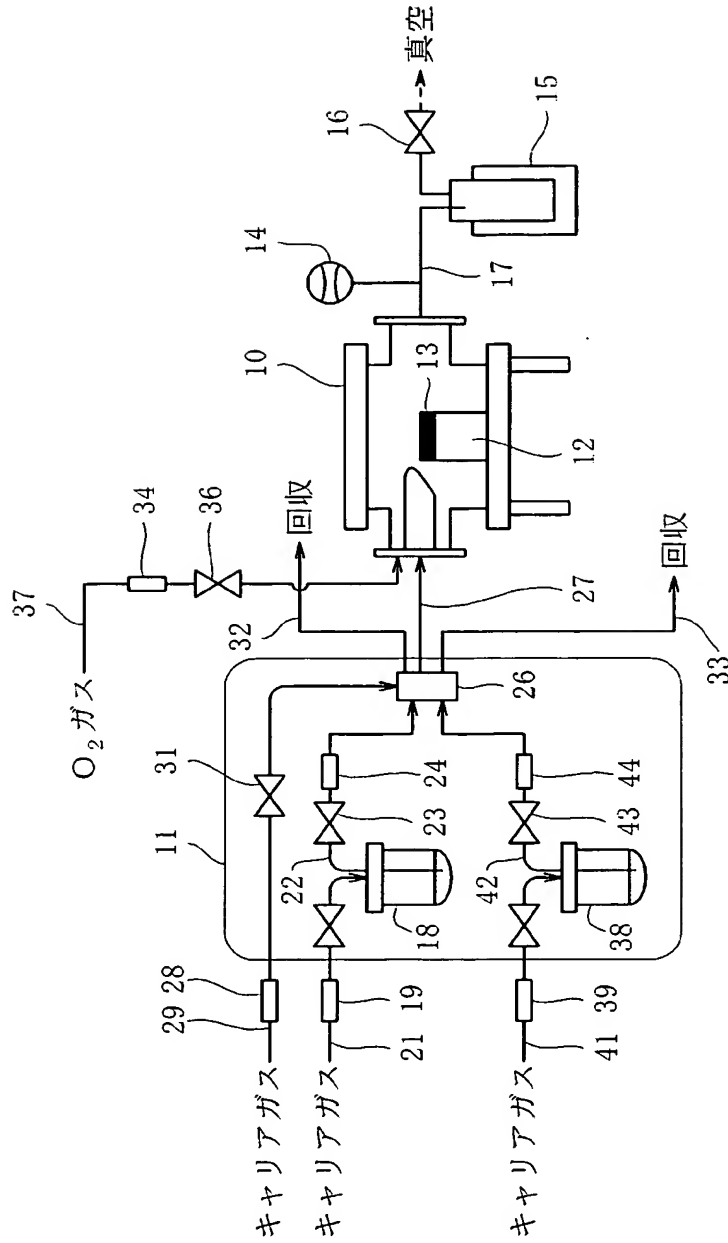
【書類名】 図面

【図 1】



- | | | | |
|----|-------------|----|-----------|
| 10 | 成膜室 | 26 | 気化室 |
| 11 | 蒸気発生装置 | 27 | 配管 |
| 12 | ヒータ | 28 | ガス流量調節装置 |
| 13 | 基板 | 29 | キャリアガス導入管 |
| 14 | 圧力センサ | 31 | ニードルバルブ |
| 15 | コールドトラップ | 32 | ガスドレイン |
| 16 | ニードルバルブ | 33 | ドレイン |
| 17 | 配管 | | |
| 18 | 原料容器 | | |
| 19 | ガス流量調節装置 | | |
| 20 | 加圧用不活性ガス導入管 | | |
| 21 | 供給管 | | |
| 22 | ニードルバルブ | | |
| 23 | 流量調節装置 | | |
| 24 | | | |

【図 2】



- 38 原料容器
- 39 ガス流量調節装置
- 41 加圧用不活性ガス導入管
- 42 供給管
- 43 ニードルバルブ
- 44 流量調節装置

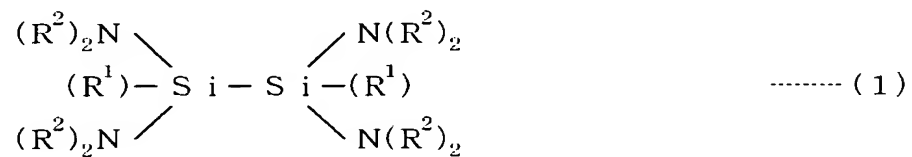
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気化安定性に優れ、高い成膜速度を有する。従来の有機 Si 含有化合物よりも低温での気相成長が可能で、かつ得られた膜強度が大きい。

【解決手段】 本発明の Si 含有薄膜の形成方法は、次の式 (1) に示される Si-Si 結合を有する有機 Si 含有化合物を用いて成膜することを特徴とする。

【化 5】



但し、 R^1 は水素又はメチル基を示し、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基又はターシャリーブチル基を示す。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 3 4 5 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 6 4]

1. 変更年月日	1 9 9 2 年 4 月 1 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号
氏 名	三菱マテリアル株式会社